

Облицовывание лицевой стороны проводили одновременно с прессованием: на поверхность ДПК в горячей форме укладывали лист облицовочного материала, вставляли пуансон и прессовали по обычным режимам.

Защитно-декоративное покрытие из этих материалов придает плитке красивый внешний вид, адгезия покрытия высокая. При этом недостаточно четко проявляются декоративные элементы – пересекающиеся перпендикулярно выпуклые линии, которые плохо формируются и в необлицованной плитке из-за плохой текучести пресс-массы. Следовательно, поверхность облицовочной плитки должна быть гладкой, без выступающих декоративных элементов. Приведенные результаты позволяют заключить, что полиизоцианаты являются эффективным, малорасходным и нетоксичным связующим для ДКМ различного типа.

УДК 678.02+678.652'41'21

**А.В. Торицин, В.М. Балакин**  
(Уральский государственный лесотехнический университет)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДСТП НА ИХ ОСНОВЕ**

Реокинетическими исследованиями процесса отверждения связующих на основе смол, модифицированных полиэтиленполиаминами, с использованием в качестве отверждающего агента хлорида аммония, найдены величины времени гелеобразования и константы скорости реакции отверждения. Показано увеличение времени гелеобразования от количества модификатора. Получены линейные корреляционные закономерности влияния разветвленности, выделения формальдегида из отвержденных смол, радиусов НМЧ, содержания метилольных групп в олигомере на время гелеобразования. Найдены корреляционные зависимости времени гелеобразования на свойства древесностружечных плит (выделение формальдегида из плит, предел прочности при изгибе и разбухание по толщине).

Как известно из литературы [1-3], модификация полиэтиленполиаминами (ПЭПА) в процессе синтеза приводит к изменению физико-химических свойств олигомеров и физико-механических свойств и токсичности древесностружечных плит.

Одним из условий получения ДСтП является полнота протекания реакций отверждения. Процесс отверждения характеризуется временем желатинизации и временем гелеобразования.

В качестве объектов исследования в данной работе были использованы синтезированные в лабораторных условиях карбаминоформальдегидные олигомеры, модифицированные полиэтиленполиаминами марки «А» на первой стадии синтеза, с частичной заменой карбамида на ПЭПА в количестве 0,5...6 %.

У полученных олигомеров определяли содержание метилольных групп и разветвленность методом ИК-спектроскопии [4], выделение формальдегида из КФП [5] и радиусы надмолекулярных частиц [6].

Время гелеобразования определяли непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра «Реотест-2» при температуре 60 °С. Эта температура была выбрана в качестве оптимальной для различных марок КФО на основании исследований [7]. Средние значения представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что введение ПЭПА в состав олигомера приводит к уменьшению константы скорости реакции отверждения. С увеличением количества модификатора увеличивается время гелеобразования (рис. 1).

Время гелеобразования зависит от функционального состава олигомеров прежде всего от содержания метилольных групп и разветвленности полученных олигомеров. Данные зависимости являются корреляционно-линейными. Зависимость времени гелеобразования от массовой доли метилольных групп представлена на рис 2.

Таблица 1

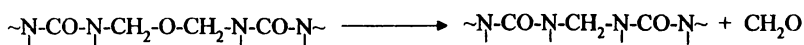
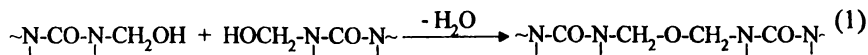
Время гелеобразования и константа скорости реакции отверждения для смол, модифицированных полиэтиленполиаминами

Условное обозначение смолы	Время гелеобразования, мин	Константа скорости реакции отверждения
КФ-МТ-15 (контроль)	22,1	$0,32 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-0,5	27,5	$0,25 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-1	23,1	$0,30 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-1,5	22,8	$0,31 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-2	25,6	$0,27 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-4	35,3	$0,19 \times 10^3$
КФ-ПЭПА-6	32,6	$0,21 \times 10^3$

С увеличением массовой доли метилольных групп происходит уменьшение времени гелеобразования. Это связано с тем, что увеличение метилольных групп увеличивает скорость протекания реакций отверждения.

На рис. 3 показана зависимость времени гелеобразования от разветвленности олигомера. С увеличением разветвленности увеличивается время гелеобразования. При отверждении модифицированных смол протекают реакции между метилольными группами, приводящие к малоустойчивым метилэнэфирным связям, которые распадаются с выделением формальдегида

(реакция 1), а также реакции аминогрупп карбамида и ПЭПА с метилольными (реакция 2):



У контрольного образца (КФ-МТ-15) и модифицированных ПЭПА олигомеров изучали структуру с помощью метода измерения спектра мутности на фотоколориметре и рассчитывали радиус частиц [6]. Увеличение радиусов надмолекулярных частиц приводит к уменьшению времени гелеобразования, а следовательно, к увеличению константы скорости реакции отверждения (рис. 4). Это связано с тем, что при увеличении радиусов НМЧ происходит образование водородных связей между атомами водорода и не поделенными электронными парами атомов кислорода и азота, которые участвуют в реакциях отверждения.

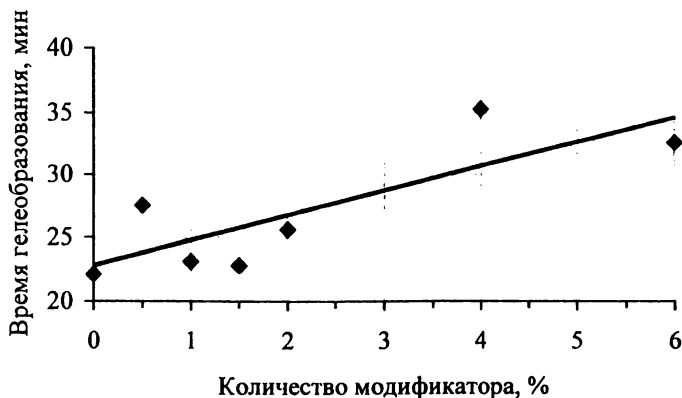


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования от количества модификатора ( $r = 0,82$ )

При изучении зависимости выделения формальдегида из КФП от времени гелеобразования наблюдали, что с увеличением  $t^*$  уменьшается выделение формальдегида (см. рис 5). Это свидетельствует о преобладании реакций (2). Процесс отверждения проходит более полно при модификации ПЭПА в количестве 4–6 % от массы первой порции карбамида.

Поскольку величина времени гелеобразования отражается и на свойствах древесностружечных плит, были изготовлены и испытаны в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты толщиной 16 мм.

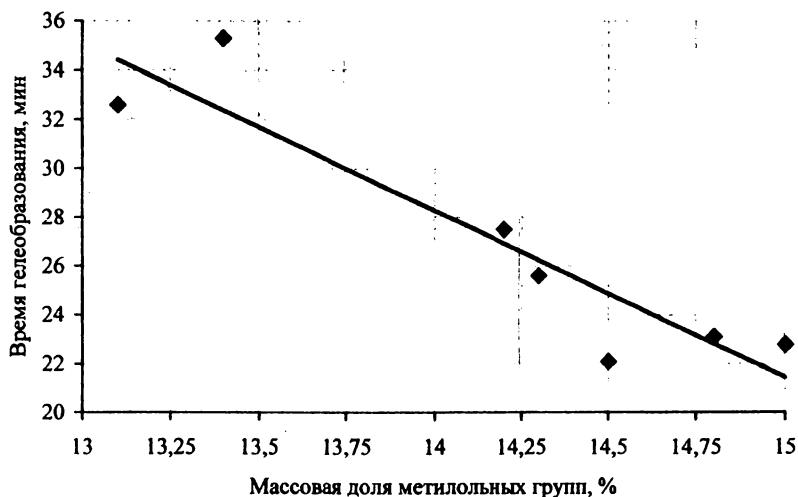


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от содержания метилольных групп для смол, модифицированных ПЭПА марки «А» ( $r = -0,96$ )

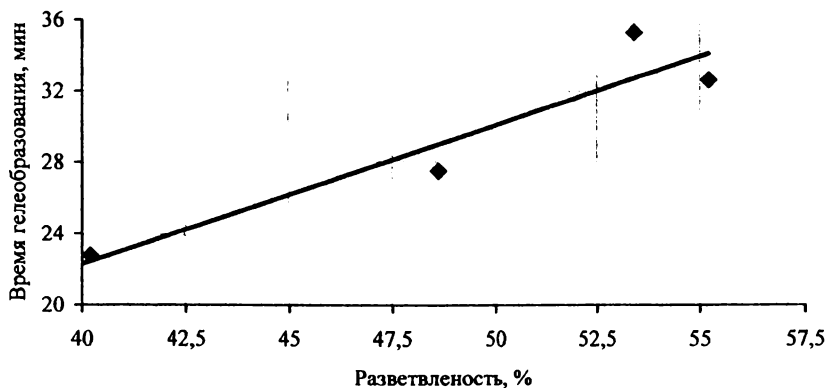


Рис. 3. Зависимость времени гелеобразования от разветвленности олигомеров, модифицированных ПЭПА марки «А» ( $r = 0,96$ )

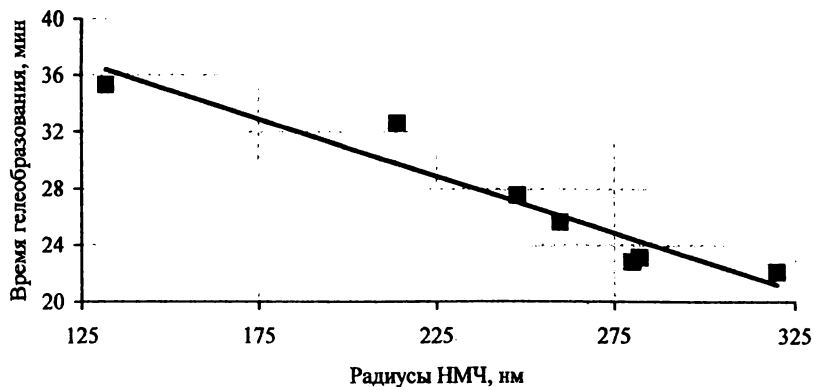


Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования от радиусов НМЧ олигомеров, модифицированных ПЭПА марки «А» ( $r = -0,95$ ).

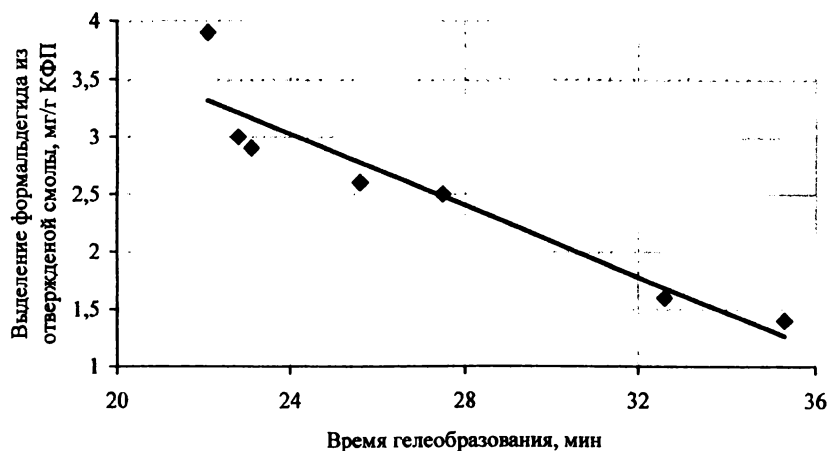


Рис. 5. Зависимость выделения формальдегида из КФП, модифицированных ПЭПА марки «А», от времени гелеобразования ( $r = -0,94$ ).

Древесностружечные плиты были получены при следующих условиях: расход смолы 12%; отвердитель – 20 %-ный раствор хлорида аммония, расход 1 %; температура прессования 160 °С; давление 2,5 МПа; время выдержки 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические свойства древесностружечных плит (ДСтП) определяли по ГОСТ 10632-88 [8], выделение

формальдегида из плит по методу WKI при температуре 60 °С в течение 4 ч [9]. Свойства ДСтП представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Физико-механические свойства и токсичность ДСтП на основе модифицированных смол

Условное обозначение	Влажность, %	Водопоглощение за 24 ч, %	Разбухание по толщине за 24 ч, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Выделение формальдегида из плит по методу WKI, мг/100 г абс. сух. плиты
КФ-МТ-15	6	65	26	16,5	22
КФ-ПЭПА-0,5	6	60	24	16,3	23
КФ-ПЭПА-1	7	56	18	11,7	32
КФ-ПЭПА-1,5	7	60	22	15,2	24
КФ-ПЭПА-2	6	69	23	22,3	25
КФ-ПЭПА-4	6	56	22	28,3	18
КФ-ПЭПА-6	5	58	16	29,1	11
КФ-ПЭПА-8	5	66	17	26,6	13

На рис. 6–8 показаны линейные корреляционные зависимости токсичности, предела прочности при изгибе и разбухания ДСтП от времени гелеобразования.

С увеличением времени гелеобразования уменьшается выделение формальдегида из плит (рис. 6).

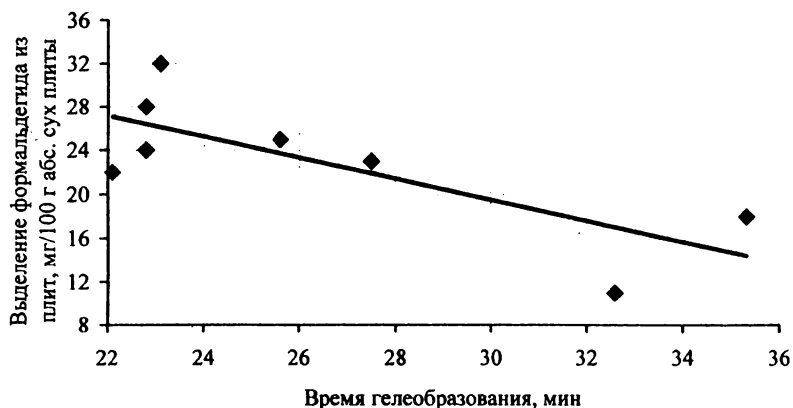


Рис. 6. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП на основе смол, модифицированных ПЭПА марки «А», от времени гелеобразования ( $r = -0,76$ )

Из рис. 7 видно, что прочность композиционного материала, изготовленного на основе модифицированного олигомера, напрямую зависит от скорости образования сетчатой структуры. С увеличением времени гелеобразования КФО увеличивается прочность при изгибе древесностружечных плит.

Разбухание по толщине связано с сетчатой структурой отвержденного связующего. С увеличением показателя разбухания время гелеобразования уменьшается (рис. 8).

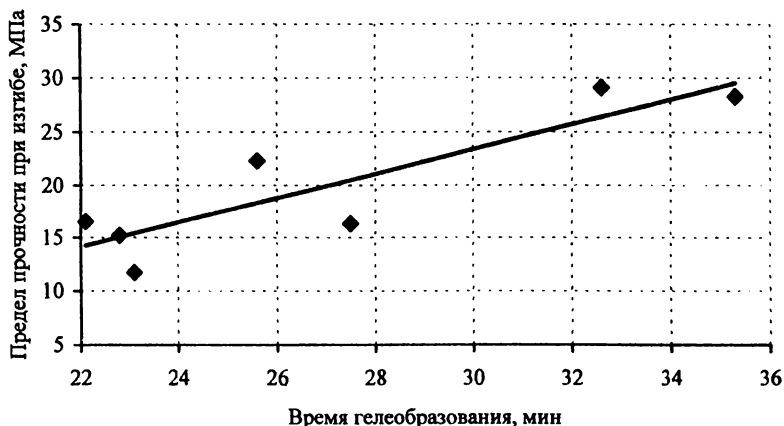


Рис. 7. Зависимость предела прочности при изгибе ДСтП на основе смол, модифицированных ПЭПА марки «А», от времени гелеобразования ( $r = 0,88$ )

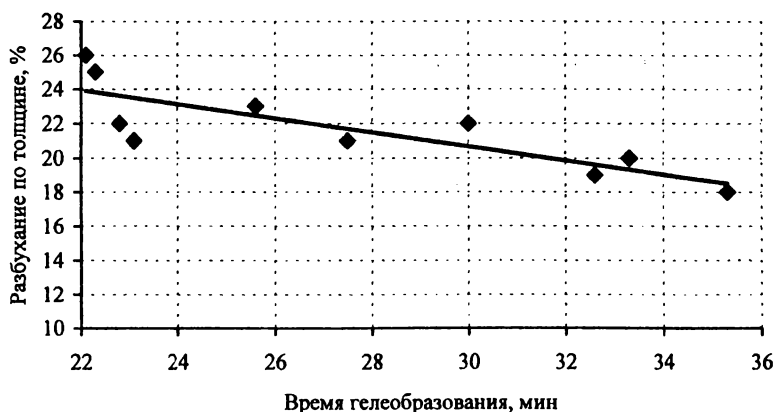


Рис. 8. Зависимость разбухания по толщине ДСтП на основе смол, модифицированных ПЭПА марки «А», от времени гелеобразования ( $r = -0,82$ )

Из вышеизложенного видно, что для прогнозирования свойств композиционных материалов на основе олигомеров, модифицированных ПЭПА, можно использовать значения выделения формальдегида из КФП и время достижения геля-точки.

Таким образом, модификация карбамидоформальдегидных олигомеров в процессе синтеза полиэтиленполиаминами приводит к существенным улучшениям свойств как олигомеров, так и древесностружечных плит на их основе. Изготовленные на основе модифицированных олигомеров ДСтП получают с пониженным выделением формальдегида. Использование КФ-ПЭПА-6 обеспечивает снижение токсичности плит в 2 раза по сравнению с контролем. При этом остальные свойства плит не ухудшаются.

## Литература

1. Глухих В.В. Снижение токсичности древесных композиционных материалов на основе оптимизации химического состава карбамидных олигомеров. Автореф. дис. ... докт. тех. наук. - Екатеринбург, 1994. - 172 с.
2. Robert O. Ebewelle, George E. Myers, Bryan H. River, James A. Koutky. Polyamine modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties/ Journal of Applied Polymer Science, 1991. - Vol. 47. - P. 2997–3012.
3. Литвинец Ю.И., Балакин В.М., Торицин А.В. Исследование модификации карбамидоформальдегидной смолы полиэтиленполиаминами// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1995. -С. 17-22.
4. Коршунова Н.И. и др. Исследование структуры карбамидоформальдегидных олигомеров и полимеров методом ИК-спектроскопии// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск:, 1991. - С. 46 – 51.
5. Коршунова Н.И., Маслюк М.Ф. Зависимость между выделением формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных связующих, из полимеров и древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. УГЛТА, Екатеринбург, 1991. - С. 40-46.
6. Вишневков С.А. и др. Изучение структуры и свойств карбамидоформальдегидных олигомеров при старении// Высокомолекулярные соединения. - Серия А. – Т. 37. - № 1, 1995. - С. 56 – 59.
7. Войт В.Б. Реологические закономерности структурирования карбамидоформальдегидных олигомеров. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - М.: НИИПМ, 1993. - С. 122.
8. ГОСТ 10632-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. Введ. 01.01.89 г. - М.: Изд-во стандартов, 1988.
9. Roffael E., Melhorn Z. Methode zur Beuteilung den formaldehyde abgabe von spanplatten// Holz und Kunststoffe verarbeitung, 1977. – Т. 10. - P. 769–777.